



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑳ Aktenzeichen: P 32 37 646.4
㉑ Anmeldetag: 11. 10. 82
㉒ Offenlegungstag: 12. 4. 84

DE 3237 646 A 1

⑦1 Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:
Krause, Horst-Jürgen, Dr., 4000 Düsseldorf, DE

Beitrag zum Stand der Technik

⑤4 Verfahren zur Herstellung langkettiger Wachsalkohole

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung langkettiger Wachsalkohole, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- Fettsäurealkylester und Dimethylester höherer gesättigter Dicarbonsäuren in Gegenwart einer Base zu β -Ketocarbonsäurealkylestern kondensiert,
- den Ketocarbonsäurealkylester verseift,
- die β -Ketocarbonsäure in β -Stellung zur Ketogruppe decarboxyliert und
- das erhaltene Reaktionsprodukt einer zweistufigen Reduktion nach an sich bekannten Methoden unterwirft, wobei langkettige Fettalkohole erhalten werden.

DE 3237 646 A 1

ORIGINAL INSPECTED

Patentansprüche

- 05 1. Verfahren zur Herstellung langkettiger Wachsal-
kohole, dadurch gekennzeichnet, daß man
- a) Fettsäurealkylester und Dimethylester höherer ge-
sättigter Dicarbonsäuren in Gegenwart einer Base zu
β-Ketocarbonsäurealkylestern kondensiert,
- 10 b) den Ketocarbonsäurealkylester verseift,
- c) die β-Ketocarbonsäure in β-Stellung zur Ketogruppe
decarboxyliert und
- 15 d) das erhaltene Reaktionsprodukt einer zweistufigen
Reduktion nach an sich bekannten Methoden unter-
wirft, wobei langkettige Fettalkohole erhalten wer-
den.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man als Fettsäurealkylester Ester ungesättigter
Fettsäuren verwendet.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
daß man als Alkylester einer ungesättigten Fettsäure
Ölsäuremethylester verwendet.
- 30 4. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man als Dialkylester einer höheren ge-
sättigten Dicarbonsäure Brassylsäuredimethylester
($\text{H}_3\text{COOC}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COOCH}_3$) verwendet.
- 35 5. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man als Dialkylester einer höheren ge-
sättigten Dicarbonsäure Azelainsäuredimethylester
($\text{H}_3\text{COOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOCH}_3$) verwendet.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Dialkylester einer höheren gesättigten Dicarbonsäure Sebacinsäuredimethylester ($\text{H}_3\text{COOC}-(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}_3$) verwendet.

05

7. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Base Natriummethylat verwendet.

8. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Base im unterstöchiometrischen Verhältnis, bezogen auf die verwendete Menge Dicarbonsäuredimethylester, in die Reaktion einsetzt.

10

9. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis Natriummethylat zu Dicarbonsäuredimethylester bevorzugt 0,8 : 1 ist.

15

10. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, daß Ölsäuremethylester im Überschuß verwendet wird.

20

11. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 10, dadurch gekennzeichnet, daß man Ölsäuremethylester und den Dimethylester der Dicarbonsäure im molaren Verhältnis 1,5 : 1 einsetzt.

25

30

35

BAD ORIGINAL

11.10.82

3237646

Patentanmeldung

D 6689

3
7. Okt. 1982HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

Verfahren zur Herstellung langkettiger
Wachsalkohole

05 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung
einer Mischung aus langkettigen linearen Alkoholen mit
26 - 32 C-Atomen in der Kette, insbesondere 1-Triacon-
tanol, und langkettigen Diolen mit 17 - 25 C-Atomen in
der Kette.

10 Langkettige lineare Alkohole haben in den letzten
Jahren als Wirkstoffe für die Steuerung des Pflanzen-
wachstums sehr an Bedeutung gewonnen. Insbesondere
konnten S.K. Ries et al (Science 1339 (1977)) sowie
15 DE-OS 29 35 252 zeigen, daß 1-Triacontanol Wachstum
und Ertrag von verschiedenen Aussaaten und Sämlingen
(Tomaten, Gurken, Salat, Reis, Mais, Weizen) erhöht.
S.K. Ries et al postulieren ein Eingreifen des 1-Tria-
contanols in den Wachstumsprozeß der Pflanze durch
20 einen spezifischen Effekt auf die Zellmembran.

Der agrartechnischen Anwendung von 1-Triacontanol
stand bisher in erster Linie der hohe Preis dieses
Alkohols entgegen. Dabei scheint es eine Rolle zu
25 spielen, daß entweder das C_{30} -Gerüst in zahlreichen,
die Gesamtausbeute erniedrigenden Reaktionsschritten
aus niedermolekularen Bausteinen aufgebaut werden muß,
oder daß als Ausgangsmaterial C_{30} -Ketocarbonsäuren
verwendet werden, die aus kostspieligen Chemikalien
30 mit Hilfe aufwendiger Verfahren aufgebaut werden und
anschließend nach bekannten Methoden zum 1-Triacon-
tanol reduziert werden müssen. Die Gesamtausbeute
konnte in allen Reaktionen nicht über 40 % gesteigert
werden.

35

Patentanmeldung

D 6689

- 2-4

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

05 Als effektivste Methode zur Herstellung langkettiger
linearer Wachsalkohle konnte bisher die Herstellung
von Ketotriacontansäuren durch Enaminsynthese und die
sich daran anschließende Reduktion der so gebildeten
Keto-Triacontansäuren zu 1-Triacontanol angesehen wer-
den. Die Enaminsynthese als Strategie zur Kettenver-
längerung beruht darauf, daß β -Diketone, die durch
Acylierung eines Enamins, z.B. Morpholinocyclohexen,
erhalten werden, durch Basen zu Ketocarbonsäuren ge-
spalten werden können. Das Ausmaß der Kettenverlänger-
10 ung kann dabei durch die Ringgröße des eingesetzten
Enamins gesteuert werden. So berichteten A.V.R. Rao et
al (Tetrahedron 37, 227 (1981)) über die Darstellung
von 7-Ketotriacontansäure ausgehend von Stearinsäure-
chlorid durch schrittweisen Aufbau um 6 C-Atome mit
15 Hilfe von Morpholinocyclohexen:

20

25

30

35

BAD ORIGINAL

05

10

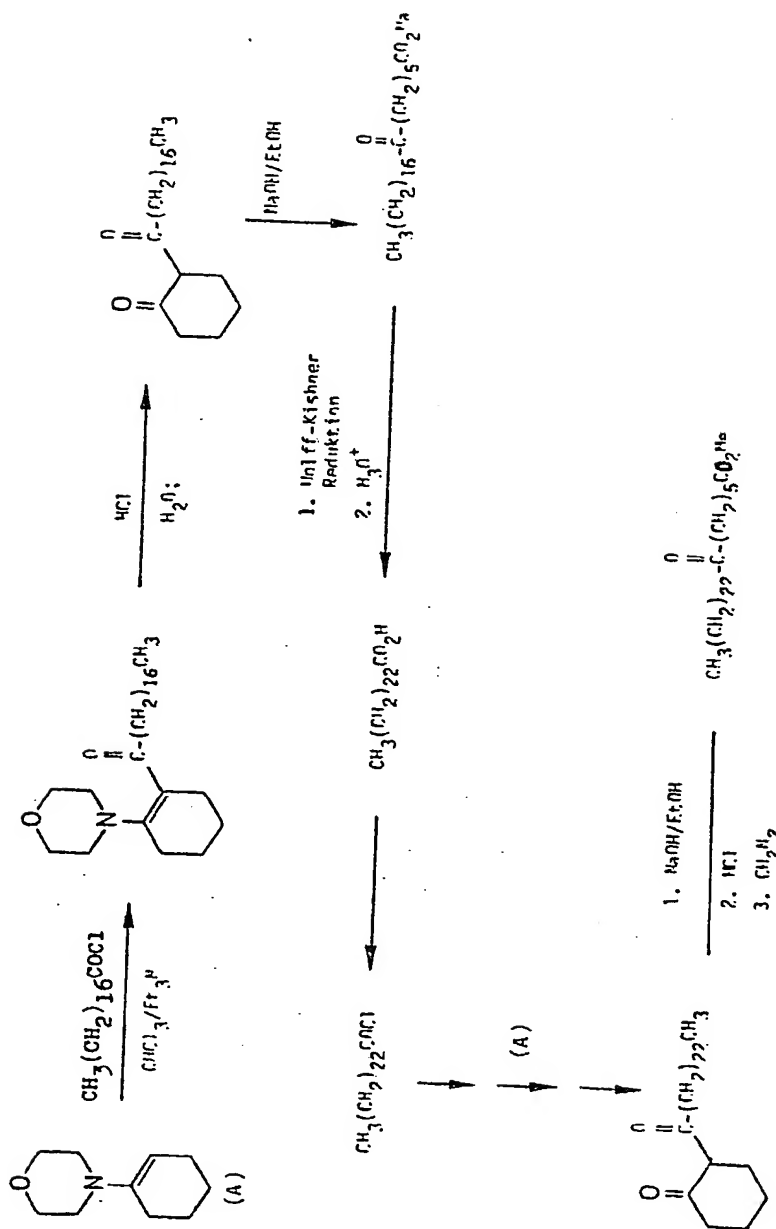
15

20

25

30

35



05 Dasselbe Syntheseprinzip benutzte auch die DE-OS 29 35 252. Als Ausgangsmaterial wird hier allerdings Lignocerinsäure ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$) verwendet. Diese 24 C-Atome enthaltende lineare Carbonsäure wird auch in dem Synthesegang von Rao (loc. cit.) durchlaufen. Die anschließende Reduktion der C_{30} -Ketocarbonsäure nach bekannten Methoden liefert dann 1-Triacontanol.

10 Das vorliegende Verfahren hat zum Ziel, die für die Herstellung von 1-Triacontanol erforderliche C_{30} -Ketocarbonsäure aus einfacheren und leichter zugänglichen fettchemischen Ausgangsmaterialien aufzubauen.

15 Demgemäß betrifft vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung langkettiger Wachsalkohole, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- 20 a) Fettsäurealkylester und Dimethylester höherer gesättigter Dicarbonsäuren in Gegenwart einer Base zu β -Ketocarbonsäurealkylestern kondensiert,
- b) den Ketocarbonsäurealkylester verseift,
- 25 c) die β -Ketocarbonsäure in β -Stellung zur Ketogruppe decarboxyliert und
- 30 d) das erhaltene Reaktionsprodukt einer zweistufigen Reduktion nach an sich bekannten Methoden unterwirft, wobei langkettige Fettalkohole erhalten werden.

Als Fettsäurealkylester kommen vor allem Alkylester ungesättigter Fettsäuren in Betracht.

35 Als besonders geeignete Ausgangskomponenten für den Aufbau einer C_{30} -Ketocarbonsäure erweisen sich der Methylester der technisch in großen Mengen anfallenden Ölsäure und Brassylsäuredimethylester, der durch

BAD ORIGINAL

oxidative Ozonolyse von Erucasäure ebenfalls gut zugänglich ist. Diese beiden Verbindungen können in einer Claisen'schen Esterkondensation bei Auswahl geeigneter Reaktionsbedingungen in der Hauptsache zu einem C₃₁-β-Ketocarbonsäuremethylester umgesetzt werden, wenn man z.B. Natriummethylat als Base verwendet und das bei der Reaktion entstehende Methanol kontinuierlich abdestilliert. Die Decarboxylierung des so entstandenen β-Ketoesters liefert eine ungesättigte C₃₀-Ketocarbonsäure, die nach Reduktion der Ketogruppe nach bekannten Methoden (z.B. Clemmensen oder Wolff-Kishner-Reduktion) in Form des Methylesters nach ebenfalls bekannten Methoden katalytisch oder mit chemischen Methoden (z.B. Lithiumaluminiumhydrid) zu 1-Triacontanol reduziert werden kann:

20

25

30

35

05

10

15

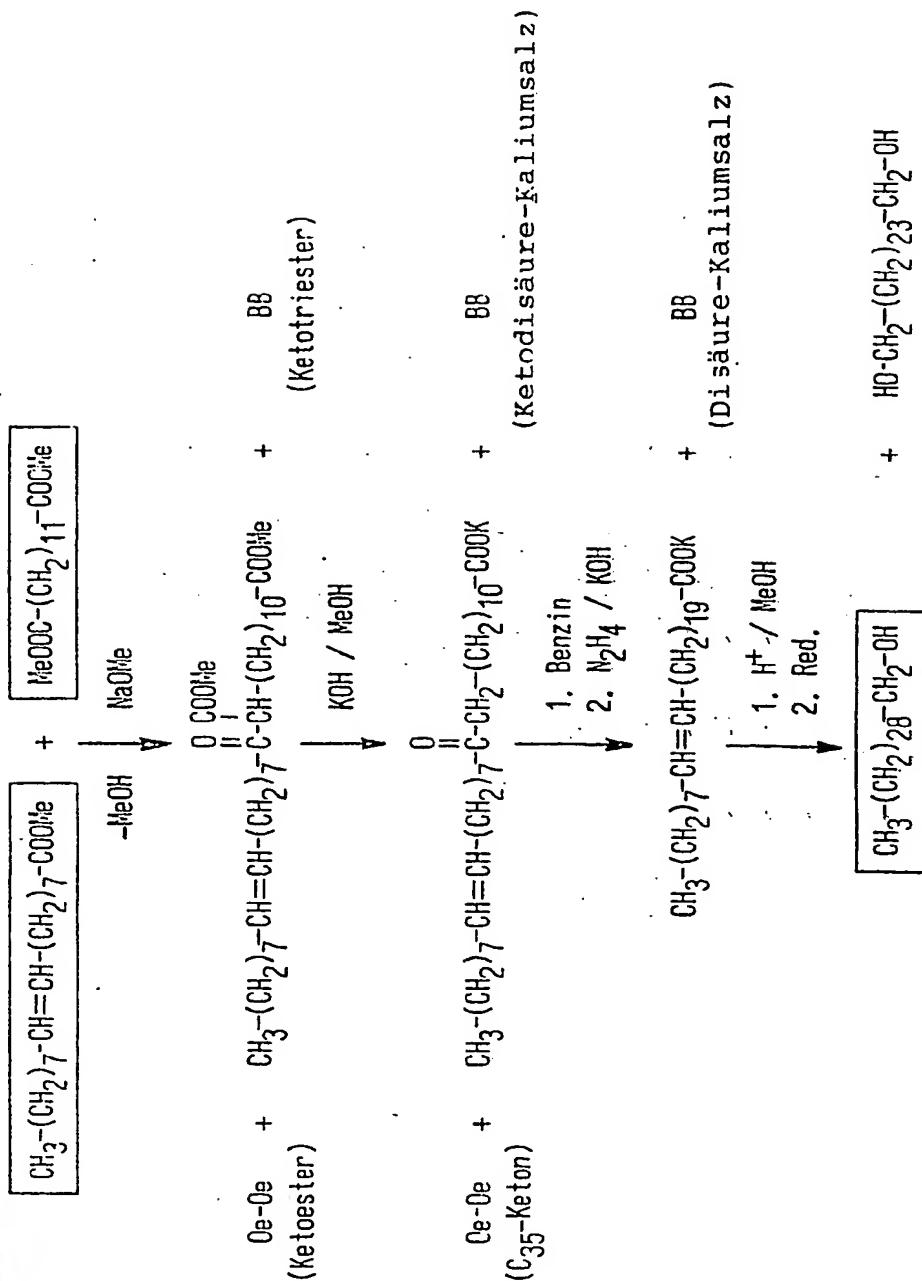
20

25

30

35

1-Triacontanol durch gemischte Esterkondensation



BAD ORIGINAL

Bei dieser gekreuzten Esterkondensation entstehen neben dem gewünschten Produkt auch die Selbstkondensationsprodukte der eingesetzten Carbonsäurealkylester (symbolisiert durch Oe-Oe bzw. B-B im vorstehenden Reaktionsschema).

Die Bildung dieser Selbstkondensationsprodukte läßt sich dadurch zurückdrängen, daß 1. die Base im unterstöchiometrischen Verhältnis, bezogen auf eingesetzten Ölsäuremethylester und Brassylsäuredimethylester, eingesetzt wird und 2. der weniger reaktive Ölsäuremethylester im Überschuß bis zu 0,5 mol eingesetzt wird. Dadurch wird die gewünschte gekreuzte Esterkondensation zwischen dem Ölsäuremethylester und dem Brassylsäuredimethylester zur Hauptreaktion.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Tatsache, daß die Mischung aus dem überschüssigen Ölsäuremethylester und Brassylsäuredimethylester gleichzeitig als Lösungsmittel bei der Esterkondensation wirkt und eine gut rührfähige Natriumesterenolatmischung ergibt. Die Verwendung des ungesättigten Ölsäuremethylesters anstelle des kettenlängengleichen Stearinsäuremethylesters führt durch die dadurch bedingte Schmelzpunktdepression des Natriumesterenolats zu einer verbesserten Durchführbarkeit der Esterkondensation.

Zur bevorzugten Herstellung des gekreuzten Esterkondensationsproduktes aus Ölsäuremethylester und Brassylsäuredimethylester wird vorzugsweise 1,1 bis 1,5 mol Ölsäuremethylester mit 1 mol Brassylsäuredimethylester in Gegenwart unterstöchiometrischer Mengen Natriummethylat (kleiner als 1 mol Natriummethylat, vorzugs-

35

weise 0,5 bis 0,9 mol Natriummethylat) zum Natrium-
esterenolat-Kondensationsprodukt umgesetzt. Dieses
wird durch Ansäuern mit Essigsäure oder verdünnter
Schwefelsäure in das freie β -Ketoestergemisch über-
führt, aus dem durch Destillation über einen Dünnschichtverdampfer der überschüssige Ölsäuremethylester
und Brassylsäuredimethylester entfernt wird. An-
schließend wird die so erhaltene β -Ketocarbonsäure-
estermischung durch Kochen mit verdünnter Kalilauge
einer Decarboxylierung unterworfen.

Die erhaltenen Kaliumsalze der β -Ketocarbonsäuren
können mit Hydrazinhydrat nach Wolff-Kishner unter
Reduktion der Ketogruppe und durch anschließendes An-
säuern zu einer ungesättigten C_{30} -Carbonsäure und den
begleitenden Nebenprodukten (C_{25} -Disäure und C_{35} -
Diketon) reduziert werden. Das Ölsäureketon wird auf
der Kaliumsalzstufe durch Destillation oder Lösungs-
mittelextraktion aus den carbonsauren Salzen entfernt.

Nach Veresterung des Säuregemisches mit Methanol kann
nach bekannten Methoden durch katalytische Hydrierung
oder durch chemische Reduktion, z.B. mit Lithiumalu-
miniumhydrid, 1-Triacontanol neben Pentacosandiol er-
halten werden. Der erhaltene langkettige lineare Wachs-
alkohol wird durch Molekulardestillation, flüssig-
keitschromatographische Methoden oder durch präpara-
tive Gaschromatographie aus der Mischung abgetrennt
oder in der nach dem erfindungsgemässen Verfahren er-
haltenen Mischung mit Pentacosandiol direkt als Pflan-
zenwachstums-steuernder Wirkstoff eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich auch auf die
Herstellung anderer langkettiger Alkohole mit 26 - 32
C-Atomen in der Kette anwenden, wenn anstelle des Bras-

05 sylsäuredimethylesters z.B. Azelainsäuredimethylester,
der aus Ölsäure durch oxidative Ozonolyse erhalten
werden kann, oder Sebacinsäuredimethylester, der aus
Rizinolsäure zugänglich ist, als Dicarbonsäuredime-
thylester in der gekreuzten Esterkondensation einge-
setzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch das folgende
Beispiel näher erläutert:

10

a) Esterkondensation (Molverhältnis 1,5 : 0,8)

In einer Rührapparatur mit Destillationskolonne und
Tropftrichter wurden eine Mischung aus 112,5 g (0,38
mol) Ölsäuremethylester und 68,1 g (0,25 mol) Brassyl-
15 säuredimethylester in 300 ml Toluol vorgelegt. Diese
Mischung wurde unter Rühren und Stickstoff als
Schutzgas bis zum Siedepunkt des Toluols (114°C) er-
wärmt. Anschließend wurde zur Durchführung der Ester-
kondensation 36,0 g (0,2 mol) 30%ige Natriummethylat-
20 lösung innerhalb von 1 1/4 h in die Reaktionsmischung
zugetropft und das dabei entstehende Methanol laufend
über eine Destillationskolonne abdestilliert. Die Ester-
kondensation wurde solange fortgesetzt, bis die Brüten-
temperatur 110°C erreicht hatte und die Reaktions-
25 lösung klar war.

Nach dem Abkühlen auf ca 30°C wurde die Natriumester-
enolatmischung in eine Mischung aus 60 g Eisessig und
200 g Eis eingetragen. Die wäßrige Phase wurde abge-
30 trennt und die Lösungsmittelphase wurde zweimal mit
Wasser gewaschen. Anschließend wurde aus der Lösungs-
mittelphase das Toluol im Wasserstrahlpumpenvakuum
abdestilliert. Die so erhaltene β -Ketoestermischung
(174 g) wurde zur Abtrennung von nicht umgesetztem
35 Ölsäuremethylester und Brassylsäuredimethylester bei

BAD ORIGINAL

170°C und 0,01 Torr über einen Dünnschichtverdampfer destilliert. Hierbei wurde eine Mischung aus nicht umgesetztem Ölsäuremethylester und Brassylsäuredimethylester (97,1 g) (nach GC: 75,0 % Ölsäuremethylester und 24,8 % Brassylsäuredimethylester) abdestilliert. Als Rückstand wurde die rohe β -Ketoestermischung (71,6 g) erhalten.

b) Decarboxylierung

Die nach a) erhaltene β -Ketoestermischung 71,6 g (0,13 mol) wurde in 200 ml Ethanol gelöst und nach Zusatz von 17,4 g (0,31 mol) Kaliumhydroxid (20 % Überschuß) = 19,9 g 87,5%iges Kaliumhydroxid - in 300 ml Ethanol gelöst - 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Ethanol abdestilliert und der getrocknete Rückstand der Kaliumsalze zur Entfernung des Ölsäureketons mit Benzin (80 - 110°C) extrahiert.

Hierbei wurden 15,6 g ketonhaltiges Material (Ölsäureketon) herausextrahiert.

Es wurden 66,7 g einer Mischung der Kaliumsalze der β -Ketocarbonsäuren erhalten.

c) Wolff-Kishner-Reduktion

Eine Mischung aus 60,2 g (0,12 mol) der Kaliumsalze der Ketocarbonsäuren, 18,0 g (0,36 mol) Hydrazinhydrat (100 %ig) und 29,5 g (0,46 mol) Kaliumhydroxid (87,5 %ig) wurde in 1 l Diethylenglykol 3 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde der Rückflußkühler durch einen absteigenden Kühler ersetzt, die Temperatur langsam auf 195 - 200°C (Innentemperatur) gesteigert und 6 h bei dieser Temperatur gehalten. Es destillierte ein Gemisch von Hydrazin und Wasser über.

BAD ORIGINAL

05 Nach Abkühlen der Mischung auf 60°C wurde in 1,5 l Wasser eingegossen. Unter Eiskühlung wurde mit konzentrierter Salzsäure auf pH 1 angesäuert. Nach Erwärmen der oberen Schicht bis zur Verflüssigung wurde in Toluol aufgenommen. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Anschließend wurde das Toluol im Vakuum abdestilliert. Man erhielt 44,8 g eines Säuregemisches.

10

d) Veresterung des Säuregemisches

Die 44,8 g des Säuregemisches wurden mit 1,5 l Methanol durch Sättigen mit Salzsäuregas verestert. Nach Abdestillation des Methanols und Neutralwaschen des Esters erhielt man 44,4 g des Methylestergemisches.

15

e) Reduktion der Methylester zum Triacontenol

Die Reduktion der Methylester erfolgte mit Natrium-bis-(2-methoxyethoxy)-aluminiumdihydrid in toluolischer Lösung.

20

25 In eine auf 80°C erwärmte Suspension von 37,5 g (0,186 mol) Natriumaluminiumdihydroxyethylhydrid, 100 %ig = 51,7 ml 70%ige Lösung + 50 ml Toluol wurde unter Rühren und unter Stickstoff als Schutzgas die Lösung von 44,8 g des Methylestergemisches - in 100 ml Toluol gelöst - innerhalb von 1 1/2 h zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 1 h nachgerührt. Nach dem Abkühlen wurde mit 200 ml Toluol verdünnt und die Reduktionslösung in eine Mischung aus 30 190 ml konzentrierter Salzsäure und Eis eingetragen. Zur besseren Phasentrennung wurde bis auf ca 60°C erwärmt und die organische Phase von der wäßrigen Phase abgetrennt. Die vereinigten Toluolphasen wurden neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach 35 Abfiltrieren des Natriumsulfats und Abdestillieren des

Toluols wurden 38,4 g des Alkoholgemisches erhalten.

f) Hydrierung zum Triacontanol

Das nach e) erhaltene Alkoholgemisch (38,4 g) wurde
05 zur Absättigung der Doppelbindung mit 4 g Palladium
auf Kohle (5 % Pd) in einem Autoklaven bei 120°C und
200 bar Wasserstoffdruck in 2 h Reaktionszeit zum ge-
sättigten Alkohol hydriert. Die Alkoholmischung wurde
10 in heißem Toluol aufgenommen und der Katalysator ab-
filtriert. Nach Abdestillation des Toluols wurde eine
feste kristalline Alkoholmischung von 38 g erhalten,
die nach dem Gaschromatogramm zu 55,4 % aus Triacon-
tanol und zu 20,7 % aus Pentacosandiol bestand. Der
Rest waren Nebenprodukte und Ausgangsmaterial. Das
15 Verhältnis von Triacontanol zu Pentacosandiol betrug
72,8 : 27,2.

Die Identifizierung erfolgte über die GC-MS-Kopplung
der Acetate (1 m - SE 30-Säule).

20

Triacontanolacetat M^+ gef. = 480

ber. f. $C_{32}H_{64}O_2$: 480,86

Pentacosandioldiacetat M^+ gef. = 468

ber. f. $C_{29}H_{56}O_4$: 468,76

25

Die Gesamtausbeute an Triacontanol über alle Stufen
betrug 21 g (24 % d.Th. bezogen auf eingesetztes Na-
triummethyolat).

30

35

BAD ORIGINAL

THIS PAGE BLANK (USPTO)